オレフィンポリマーの分子物性

中 島 章 夫*

1. 緒 論

オレフィンすなわちエチレン列炭化水素の重合体は石油化学と関連して工業的に重要な高分子物質であると同時にこれら物質は高分子の構造、物性研究の模型物質としての意義がきわめて大きい。これら高分子のうち、鎖中の構造単位の立体配置が規則性なものについては結晶状態における分子の配向構造が一義的に決定されるわけであり、さらに結晶における規則構造について得られた知見をもとに液体状態における分子形態を模型的に演繹することが可能である。このように結晶および液体における高分子鎖のコンフォメーションに関する定量的知識から、結晶の弾性率およびゴム状弾性が模型的に計算でき、また溶液中の高分子の溶解状態、さらに融解、結晶化に関して理論的な基礎が与えられることになる。これらの群の高分子のうちで最も基準となるものが正パラフィンの同族体としての線状ポリエチレンである。一方、分岐分子における枝の長さの効果は、たとえば polyalkene-1 の鎖長を異にする分子について検討でき、また側鎖における かさ高い基 の効果は、polyvinyl ter-

tiary butane における $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 基や poly-3-methyl butene-1, poly-4-methyl pentene-1, poly-5-methyl hexene-1 などにおける $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 基の配置と関連して鎖形態の立場から論ずることができるわけである。第1表¹⁾には融点に対するこれらの効果を示した。側鎖の長さが増加するにつれ融点は低下し、polyhexene-1 で極小に達し、その後は再び上昇しているが、これは polyheptane-1 以上で側鎖の結晶化が側鎖長とともに増加することによる。また、側基のかさ高さの効果は、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 基できわめて顕著であり、また同様に対称性の良い $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 基も類似の効果を示している。このような場合得られる高い融点は融解エントロピーが小さいことに帰因するものである。言いかえると液体状態で

などの分子鎖は、かさ高い側基のために比較的に低い形態エントロピー準位にあり、したがって分子鎖は比較的に引き伸ばされた形態にあると考えられる。しかし液体状態における鎖のコンホメーションと側基の構造との関連性に関する定量的な取扱は、そのほとんどが今後に残された問題である。現在までのところオレフィンポリマーの研究の中心は構造的に最も基本であり、かつ工業的にも重要なポリエチレン、ポリプロピレンなどを対象に行なわれている段階である。

筆者ら²⁾ はかなり以前にパラフィンに関する高分子化学的研究と題する一連の報文で低分子同族体の液体、固体、溶液の分子物性を炭素数、分岐の関数として論じ、たとえば、ノルマルパラフィンの液体の比重 d_t と炭素数 n 、温度 $t(^{\circ}\text{C})$ の間に

$$1/d_t = 1.143 + 0.00089t + 1/(0.500 - 0.00110t)n$$

の関係を見出したが、この関数を $n \rightarrow \infty$ に外挿し、線状ポリエチレンに対して予測した値は実測値とかなりよい一致を示している。ノルマルパラフィンの液体の性質はこの系の状態とない状態方程式を導くことによって分子パラメーターと関連づけられるわけで、このような

第1表 融点に与える側鎖長、かさ高い基の効果¹⁾

ポ リ マ ー	融 点 ($^{\circ}\text{C}$)
poly ethylene	137
poly propylene	176
poly butene-1	120
poly pentene-1	75
poly hexene-1	-55
poly heptene-1	-40
poly octene-1	-38
poly dodecene-1	45
poly octadecene-1	76
poly-3-methyl butene-1	310
poly-4-methyl pentene-1	250
poly-5-methyl hexene-1	130
poly-4, 4-dimethyl hexene-1	≈ 350
polyvinyl-tert-butane	> 350

* Akio NAKAJIMA 京都大学教授・工博
Molecular Properties of Olefin Polymers

試みが Prigogine^{5)~6)} および Flory⁶⁾ によって行なわれ、 $n \rightarrow \infty$ の極限として線状ポリエチレンの場合が論じられた。

一方、線状ポリエチレンの液体分子鎖の広がりについては、厳密な理論計算が行なわれ、実験結果との一致も良好であることが確かめられている。したがってこれらのデータを基礎に、結晶化、融解、さらに広く相平衡の問題を分子論的に論じることが可能である。本稿では、主としてポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィンポリマーの分子物性について筆者らの研究を中心に紹介する。

2. 線状オレフィンポリマー液体の状態方程式

ノルマルパラフィン同族体の液体状態における状態和は、最初 Prigogine^{5)~6)} により、いわゆる cell model を用いて計算が試みられた。その後 Flory ら⁶⁾ は分子間エネルギーの取り方を幾分修正し、液体の体積の比較的小さい範囲で体積に逆比例して変化する分子間エネルギーを導入した。

さて、 $H-(CH_2)_n-H$ なる分子が x 個のセグメントから構成されているとし、このような分子が N 個で体積 V を占める系を考えると、セグメントあたりの体積 v は $v = V/xN$ であり、セグメントの正味の体積を v^* とするとセグメントの自由行程は $\gamma^{1/3}(v^{1/3} - v^{*1/3})$ となり (γ は幾何学因子)、この液体系の状態和 Z は次式で表示される。

$$Z = Z^* [\gamma(v^{1/3} - v^{*1/3})^3]^{xNc} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (1)$$

ここで Z^* は組合せ因子、 E_0 は分子間エネルギー、 $3xc$ は分子鎖あたりの外部自由度で温度、体積に無関係と仮定され、鎖中の寄与 c_m と鎖端の寄与 c_e の和、 $3xc = 3(c_m x + c_e)$ で与えられる。(1)式は Prigogine, Flory の取扱で形式的には同一であるが、Flory⁶⁾ の取扱では E_0 を (2) 式で近似する。

$$E_0 = -\frac{xNs\eta}{2v} \quad (2)$$

ただし、 η はセグメント対あたりの平均相互作用、 S はセグメントあたりの外部接触座席の平均数で鎖中、鎖端の寄与を前同様添字 m, e をつけて表わし

$$xS = xS_m + S_e \quad (3)$$

$$\eta = \left(\frac{S_m^2}{S^2}\right)\eta_m + 2\left(\frac{S_m S_e}{S^2 x}\right)\eta_{em} + \left(\frac{S_e^2}{S^2 x^2}\right)\eta_e \quad (4)$$

さらに m -セグメントと e -セグメント間の相互作用 η_{em} を $\eta_{em} \cong (\eta_e \eta_m)^{1/2}$ で近似すると

$$\eta \cong \left(\frac{S_m}{S}\right)^2 \eta_m \left[1 + \frac{(S_e \eta_e^{1/2} / S_m \eta_m^{1/2})}{x}\right]^2 \quad (4')$$

(2) 式を (1) 式に代入し、また還元体積 $\bar{v}$ 、還元温度 $\bar{T}$ を

$$\bar{v} = \frac{v}{v^*} \quad (5)$$

$$\bar{T} = \frac{T}{T^*} = \frac{2v^*ckT}{s\eta} \quad (6)$$

に従い (T^* は臨界温度) 導入すると系の状態和 Z は

$$Z = Z^* (\gamma v^*)^{xNc} (\bar{v}^{1/3} - 1)^{3xNc} \exp\left(\frac{xNc}{\bar{v}\bar{T}}\right) \quad (7)$$

で表示され、さらにこれから状態方程式として次式が得られる。

$$\bar{v}/\bar{T} = \frac{\bar{v}^{1/3}}{(\bar{v}^{1/3} - 1)} - \frac{1}{(\bar{v}\bar{T})} \quad (8)$$

ただし、

$$\bar{p} = \frac{p}{p^*} = \frac{2pv^{*2}}{s\eta} = \frac{pv^*}{ckT^*} \quad (9)$$

以上のように状態方程式が求まれば、それから熱膨張係数、圧縮係数、熱圧力係数が計算でき、さらに $p=0$ の液体の熱膨張係数から $\bar{v}, \bar{T}$ が得られ、したがって v^*, T^*, p^* が求まることになる。Flory らによれば C_6 のノルマルパラフィンから C_{∞} の線状ポリエチレンに至るまで (7), (8) 式による計算結果と実験結果の一致は良好であることが指摘されている。

ノルマルパラフィンの 1 成分系液体について得られた上述の結果はさらにこれら同族体の 2 成分系混合体に拡張され、混合の excess 体積、excess エンタルピー、その他が論じられた。たとえば成分 1、成分 2 の純体の還元体積を $\bar{v}_1, \bar{v}_2$ 、混合体のそれを $\bar{v}$ とすると還元 excess 体積 $\bar{v}^E$ は φ_i を i 成分のセグメント分率として

$$\bar{v}^E = \bar{v} - \varphi_1 \bar{v}_1 - \varphi_2 \bar{v}_2 = \bar{v} - \bar{v}^0 \quad (10)$$

で定義されるが、混合体の場合

$$\frac{1}{\bar{x}} = \frac{\sum \varphi_i}{x_i}, \quad s = \sum \varphi_i s_i, \quad c = \sum \varphi_i c_i \quad (11)$$

を考慮し、

実線は状態方程式から求めた理論曲線、○および●は実験値 (Flory⁶⁾)

第1図 n -ヘキサン- n -ヘキサデカン混合物の還元 excess 体積 $\bar{v}$ と n -ヘキサデカンの濃度 φ_2 の関係

第2表 n -アルカンの表面張力の計算および実測値⁹⁾

n -ア ル カ ン	γ_T (dyn/cm)								
	20	40	60	80	100	120	140	160	180°C
n -Hexadecane $T^*=725.2^\circ\text{K}$ $T_m=291.4^\circ\text{K}$	{ (実測) 27.6 (計算) 27.3	25.8 25.8	24.2 24.2	22.6 22.7	21.0 21.2	19.5 19.8	18.0 18.3	— —	— —
n -Octadecane $T^*=750.2^\circ\text{K}$ $T_m=301.4^\circ\text{K}$	{ (実測) — (計算) —	26.6 26.7	25.0 25.2	23.6 23.7	22.2 22.3	— —	— —	— —	— —
n -Eicosane $T^*=775.2^\circ\text{K}$ $T_m=309.6^\circ\text{K}$	{ (実測) — (計算) —	27.2 27.4	25.7 25.9	24.3 24.5	23.0 23.1	— —	— —	— —	— —
Polyethylene $T_\infty^*=1031^\circ\text{K}$ $T_m=414.4^\circ\text{K}$	{ (実測) — (計算) —	— —	— —	— —	— —	— —	27.1 27.0	25.8 26.4	24.3 25.0

$$\tilde{T} = \varphi_1 \tilde{T}_1 + \varphi_2 \tilde{T}_2$$

が近似的に導かれ、 $\tilde{T}$ に対応する混合体の $\tilde{v}$ は $p=0$ における状態方程式から計算できる。

$$\tilde{T} = \frac{(\tilde{v}^{1/3} - 1)}{\tilde{v}^{1/3}} \quad (12)$$

このようにして得られた $\tilde{v}$ と、 $\tilde{v}_1$ と $\tilde{v}_2$ の内挿から得られる $\tilde{v}^0$ の差として $\tilde{v}^E$ が計算できることになる。第1図⁷⁾には C_6 - C_{16} ノルマルパラフィン混合体に関する実験と理論の比較を示す。図で明らかのように、この場合混合による体積減少が理論的に解明されるわけである。

最近 Schonhorn⁸⁾ は n -パラフィンの臨界温度 T^* と炭素数 n の間に

$$\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T_\infty^*} = \frac{b}{n} \quad (b \text{ は定数}) \quad (13)$$

の関係を提案している。 T_∞^* は炭素数無限大の線状ポリエチレンの見かけの臨界温度であり、これは外挿により 1031°K と求められる。 T^* 、あるいは T_∞^* の応用例としては液体の表面張力 γ_T (温度 T における) の評価がある。Katayama-Guggenheim の式⁹⁾ によれば

$$\gamma_T = \gamma_m \left(\frac{T^* - T}{T^* - T_m} \right)^{N/9} \quad (14)$$

ただし、 T_m は融点、 γ_m は融点における表面張力である。ポリエチレンの場合は T^* の代わりに T_∞^* を用いればよいわけである。(14) 式による計算値と実測値の比較を第2表に示した。

3. 溶解性

結晶性オレフィンポリマーは良溶媒系と不良溶媒系でその相図を異にする。その特徴は後者で液-液平衡領域が出現することである。第2図¹⁰⁾はポリエチレンに対する相図の模式図である。図でLは液相、S(C)は微結晶相、L(A)は微結晶に囲まれた非晶領域を形成している

第2図 結晶性高分子の不良溶媒 (a)、および良溶媒 (b) 系の相図

ような液相を示し、[S(C)+L(A)]の括弧はこの2相が機械的に分離できないことを意味する。すなわち、曲線のAB部分は溶媒によるポリマーの融点降下を示し、系をこの曲線ABより下の温度に冷却すると微結晶が形成され、この微結晶はL(A)相と分離できないわけである。BCDで囲まれたL+L(液-液平衡)部分では分子鎖は液体のコンホメーションをとり、系は二つの均一な液相に分離する。結晶性高分子の分子量による分別はこのような領域においてのみ効果的に行なうことができるのである。曲線BCDの極大点Cは高温臨界共溶温度 (upper critical solution temperature) で、これにポリマー成分の分子量、ポリマー-溶媒間相互作用に依存する。ポリマー濃度の希薄な領域では系の温度を低下させることによってL+S(C)(液-微結晶平衡)領域が出現するが、この典型的な例は希薄溶液からの単結晶の形成である。このように結晶性高分子の相図と高分子の分子構造ならびに形成される相の形態学的特徴の間の相関性は種々の問題を内包している。

3-1. 高温臨界共溶温度 (UCST)

筆者らはポリエチレン¹¹⁾、ポリプロピレン¹²⁾ につい

第3表 オレフィンポリマー- C_6H_6 溶媒系の熱力学パラメーター

第3図 線状ポリエチレン-脂肪族アルコール系の相図 (中島, 藤原, 浜田¹¹⁾)

第4図 線状ポリエチレン-ジフェニル誘導系の相図（中島，藤原，浜田¹¹⁾）

第5図 *isoI*-ポリプロピレン ($M=28,000$) の各種溶媒系における臨界温度 T_c と溶媒の凝集エネルギー密度 δ_s の関係 (中島, 藤原¹²)

溶媒	θ ($^{\circ}\text{C}$)	ϕ_1	$\frac{\kappa_1}{(150^{\circ}\text{C})}$	$\frac{\chi_1}{(150^{\circ}\text{C})}$
線状ポリエチレン ¹¹⁾				
<i>n</i> -Octyl alcohol	180.1	1.15	1.23	0.58
<i>n</i> -Decyl alcohol	153.3	1.44	1.45	0.51
<i>n</i> -Lauryl alcohol	137.3	1.64	1.59	0.45
<i>p</i> -tert-Amyl phenol	199.2	1.07	1.20	0.62
<i>p</i> -Octyl phenol	174.5	1.48	1.56	0.59
<i>p</i> -Nonyl phenol	162.4	1.62	1.67	0.55
Diphenyl	127.5	1.17	1.10	0.43
Diphenyl methane	142.2	1.06	1.04	0.48
Diphenyl ether	163.9	1.00	1.03	0.53
Benzyl phenyl ether	191.5	1.38	1.52	0.64
Anisol	153.5	1.41	1.42	0.51

ポリプロピレン (*isot*)¹²⁾

<i>n</i> -Butyl alcohol	147.2	1.13	1.12	0.49
<i>p</i> - <i>tert</i> -Butyl phenol	166.0	1.40	1.46	0.55
<i>p</i> - <i>tert</i> -Amyl phenol	140.8	1.46	1.43	0.47
Diphenyl	122.1	1.44	1.34	0.41
Diphenyl ether	143.0	1.46	1.44	0.48
Benzyl phenyl ether	181.8	1.59	1.71	0.62
Dibenzyl ether	186.6	1.58	1.72	0.64
Benzyl propionate	157.5	1.37	1.40	0.52

ポリブテン-1 (*isot*)¹⁵⁾

Anisol	89.0	0.956
--------	------	-------

ポリイソブチレン¹⁴⁾

Benzene	24	
Phenetole	86	
Anisol	105.5	

ポリスチレン¹⁴⁾

Cyclohexane	34	
Cyclopentane	6	
Methylcyclohexane	70.5	
Ethylcyclohexane	70	

て、液-液相分離を示す多数の溶媒系で溶解性を検討し、溶媒の性質、大きさ、高分子の分子量などの溶解性を与える効果を論議した。線状ポリエチレン（分子量 20,000）に関する結果¹¹⁾の例を第 3 図¹¹⁾および第 4 図¹¹⁾に示した。脂肪族アルコール系では UCST は炭素数の増加とともに低下し、この挙動は炭線数が奇数の系と偶数の系で区別される。またジフェニル誘導体系では

の順で UCST は上昇する。第5図¹²⁾はポリプロピレン (isot, 分子量 28,000) に対する T_c を溶媒の凝集エネルギー密度 δ_s に対してプロットしたものであり、 T_c と δ_s の間には直線関係がみられる。この経験的関係はポリイソブチレン, ポリスチレン, ポリメタクリル酸メチルについて Fox¹³⁾により指摘された関係, $\Theta = \beta(\delta_s - \delta_p)$ と同様である。

臨界共溶温度を $T_c(^{\circ}\text{K})$ で表示すると, ポリマーの鎖長 x (ポリマー分子容と溶媒分子容の比) と T_c の間にはよく知られた次の関係¹⁴⁾

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{\Theta} \left[1 + \frac{1}{\phi_1} \left(x^{-1/2} + \frac{x^{-1}}{2} \right) \right] \quad (15)$$

が成立するから $1/T_c$ に対して $x^{-1/2} + x^{-1}/2$ をプロットしてエントロピーパラメーター ϕ_1 , Θ 温度が求まる。さらに $\kappa_1 = \phi_1 \Theta / T$, $\chi_1 = 0.5 + \kappa_1 - \phi_1$ の関係からエンタルピーパラメーター κ_1 , 自由エネルギーパラメーター χ_1 が評価される。第3表には Θ 溶媒に関する結果を一括した。

3-2. 低温臨界共溶温度 (LCST)

UCST は一般に溶媒の沸点より低い温度で出現するが, オレフィンポリマーの非極性溶媒の系で閉塞系で温度を上昇することによって相分離が起こる系が知られており, これは溶媒の沸点より高い温度で出現する。この場合の溶解曲線の極小は低温臨界共溶温度 (LCST) と呼ばれる。第6図¹⁰⁾は UCST と LCST の関係を示したもので, 溶媒がきわめて不良溶媒となると二つの曲線

第6図 高分子の不良溶媒 (a), きわめて不良な溶媒系 (b) における UCST ならびに LCST (Allen, Baker¹⁰⁾)

第4表 UCST と LCST を示す系

polymer-diluent	UCST ($^{\circ}\text{C}$)	LCST ($^{\circ}\text{C}$)
polystyrene-cyclohexane	34 ($M=\infty$) ¹⁴⁾	180 ($M=\infty$) ¹⁶⁾
polystyrene-cyclopentane	6 ¹⁶⁾	150 ($M=6 \times 10^3$) ¹⁶⁾
polyisobutylene-benzene	24 ($M=\infty$) ¹⁴⁾	160 ($M=1.5 \times 10^3$) ¹⁶⁾

は重なってきて, ある濃度域では共溶性が存在しないことになる。UCST と LCST の双方が知られている系はごくわずかで第4表のごときものがある。

この他に LCST のみが知られている系には $C_{24} \sim C_{37}$

第7図 線状ポリエチレン- n -ペンタン系の LCST 相図 (中島, 浜田¹⁸⁾)

第8図 線状ポリエチレン- n -ヘキサン系の LCST 相図 (中島, 浜田¹⁸⁾)

第9図 線状ポリエチレンの n -ペンタン (●), n -ヘキサン (○) 系の T_c とポリマー鎖長 x の関係 (中島, 浜田¹⁸⁾)

第5表 線状ポリエチレンの LCST 系における熱力学パラメーター¹⁸⁾

溶 媒	分子量 M	T_c (°C)	θ_L (°C)	ψ_1	κ_1 (410°K)
n -ペンタン	4900	137.8	約 85	-1.3	-1.1
	12500	113.4			
	14300	110.2			
	22760	—			
n -ヘキサン	34900	160.3	133.3	-0.93	-0.92
	97200	149.0			
	204900	144.3			
	442100	140.5			

炭化水素/ C_2H_6 ¹⁷⁾; ポリエチレン/ n -ペンタン¹⁸⁾, n -ヘキサン¹⁸⁾, シクロヘキサン¹⁷⁾, エチレン¹⁹⁾; ポリプロピレン/ n -ペンタン¹⁷⁾; ポリオクテン-1/ n -ペンタン²⁰⁾; ポリイソブチレン/ $C_5 \sim C_8$ 炭化水素¹⁷⁾; などの系がある。

LCST のポリマー 分子量依存性についてはポリエチレンに関する筆者ら¹⁸⁾の結果(第7, 8図), ポリオクテン-1に関する Kinsinger ら²⁰⁾の結果があるにすぎないが, UCST に対して適用される(13)式を用いて LCST ($=T_c$) を x 関数に対しプロットすると直線が得られ, これからいわゆる θ 温度 (LCST から得られるものを θ_L で表示する), ψ_1 が求まる。UCST から得られる θ は, よく知られているように高分子と溶媒の間の正味の相互作用が0になる温度であり, このことは θ_L についてもいえることであるが, θ_L の場合には溶媒の膨張による溶媒間相互作用の減少が高分子-溶媒相互作用とつり合うことによって実現されるのである。得られる熱力学パラメーターの符号は第5表に示したように $\psi_1 < 0$, $\kappa_1 < 0$ で, これは UCST 系における $\psi_1 > 0$, $\kappa_1 > 0$ と逆になる。

また臨界温度 T_c の圧力 (p) 係数は体積 (V), エントロピー (S), 高分子体積濃度 (φ_2) に関して¹⁶⁾

$$\frac{dT_c}{dp} = \frac{(\partial^2 V / \partial \varphi_2^2)_{T_c}}{(\partial^2 S / \partial \varphi_2^2)_{T_c}} \quad (16)$$

で与えられるが, LCST では $(\partial^2 S / \partial \varphi_2^2)_{T_c} > 0$, UCST では $(\partial^2 S / \partial \varphi_2^2)_{T_c} < 0$ であるから, dT_c/dp の符号は $(\partial^2 V / \partial \varphi_2^2)_{T_c}$ の符号で定まってくる。一方, 実験的に LCST では混合による体積変化は負 (すなわち $\partial^2 V / \partial \varphi_2^2 > 0$) が, UCST では逆に正が知られているから, dT_c/dp はいずれの場合においても正になるはずで, これは実験的にも認められているところである¹⁶⁾。

以上のように LCST 系における混合の熱力学量 ΔS_{mix} , ΔH_{mix} , ΔV_{mix} に対する負の寄与はこの系に独特なもので, このような現象は高分子と溶媒の熱膨張係数が著しく異なることと関係する。高温において溶媒は比較的“expand”した状態にあり, これが“compact”な高分子と混合する場合, 上述のような負の寄与を与えるのである。このような挙動はな可変形性の格子

に基く Frigegine³⁾⁻⁵⁾ の cell model を用いることにより合理的に説明できる。cell model²⁴⁾ に基く Delmas^{21), 22)} の取扱では*1 理想溶液に対する混合熱力学量 (ΔS_{mix}^i , ΔH_{mix}^i , ΔV_{mix}^i) との差, すなわち excess 熱力学量 ($S_E = \Delta S_{mix} - \Delta S_{mix}^i$, $H_E = \Delta H_{mix} - \Delta H_{mix}^i$, $V_E = \Delta V_{mix} - \Delta V_{mix}^i$) に関し, 膨張係数が異なることによる excess エンタルピー H_E^I と volume excess エントロピー S_E^I の間に

$$TS_E^I = 2H_E^I \quad (17)$$

の関係が成立することが状態和から導かれる²¹⁾。ただし,

$$H_E = H_E^I + H_E^{II} \quad (18)$$

$$S_E = S_E^I + S_E^{II} \quad (19)$$

であり, H_E^I は溶媒, 溶質両成分の膨張係数が同一の場合の excess エンタルピー, また S_E^I は組合せ因子に関する excess エントロピーである²⁴⁾。したがって組合せ因子に関係のない excess 自由エネルギーを $F_{E,noncomb}$ とすると,

$$F_{E,noncomb} = H_E^I + H_E^{II} - TS_E^I \quad (20)$$

の関係が導かれる。Prigogine 理論に従うと (17), (18) 式より, 前出 κ_1 は

$$R\kappa_1 = \frac{Ax_1}{T} - \frac{BT}{x_1} \quad (21)$$

となる。ここに x_1 は溶媒の鎖長であり, A, B は定数である。(21) 式の右辺第1項および第2項はそれぞれ (18) 式の右辺第1項, 第2項に対応する。さらに (18) 式と (20) 式より, 前出の自由エネルギーパラメーター χ_1 は

$$R\chi_1 = \frac{Ax_1}{T} + \frac{BT}{x_1} \quad (22)$$

と書かれる溶質の分子量が無限大の場合 χ_1 の臨界値は 0.5 で T は臨界温度 T_c であるから

1 Flory の取扱との相違は (2) 式の中の η/v を $-\epsilon^[(v^*/v)^4 - 2(v^*/v)^2]$ で置きかえることにある。ただし ϵ^* はすべてのセグメントを同等とみなし, 二つのセグメント間のポテンシャルエネルギーの極小値を示す。

第6表 ポリエチレン-*n*-パラフィン系の θ_L
と溶媒の鎖長の関係

<i>n</i> 溶媒の炭素数	θ_L (°C)		
	Flory (計算) ⁷⁾	中 島 ら (実測) ¹⁸⁾	Freeman ら (実測) ¹⁷⁾
5	—	85	非 共 溶
6	85	133.3	127
7	130		
8	155		
9	175		

$$RZ_c = A \frac{x_1}{T_0} + B \frac{T_0}{x_1} = \frac{R}{2}$$

より

$$\frac{T_0}{x_1} = \frac{R/2 \pm [(R/2)^2 - 4AB]^{1/2}}{2B} \quad (23)$$

が求まり、これから LCST (正号) ならびに UCST (負号) が溶媒鎖長および定数 $A(=z\omega N)^{1/2}$, $B(=10.5(k^2/z\epsilon^*)N)$ の関数として説明される²¹⁾。たとえば $A=0$ であれば UCST は 0 で、LCST は $T_0 = Rx_1/2B$ と与えられ、 $4AB < (R/2)^2$ であれば LCST と UCST が双方ともに存在し、また $4AB > (R/2)^2$ であれば臨界温度は存在せず、溶媒と溶質は非共溶であるわけである。

詳細は省略するが Flory ら⁷⁾ も (8) 式の状態方程式を *n*-パラフィン混合系に適用し、溶媒の化学ポテンシャルを混合物の濃度の関数として示し、これから LCST を溶媒の鎖長の関数として計算した。 $x \rightarrow \infty$ としてのポリエチレンに対する LCST ($=\theta_L$) の計算値を筆者ら¹⁸⁾、Freeman ら¹⁷⁾ の実測値と第6表に比較した。Flory の理論値は実測値よりかなり低いがこの相違については今後検討が必要である。

なお、LCST の分子量依存性を利用し、LCST で結晶性ポリマーの分別が可能であり、このような試みが Myrat ら²⁰⁾ により報告されている。

4. 融 解

結晶性高分子の融解が1次相転移として取り扱われることは詳細に論議されたところであり²⁵⁾、Flory²⁶⁾ (1949) は“房状ミセル”模型に基いて融解理論を樹立しが、線状ポリエチレンはじめ各種の結晶性オレフィンポリマーの単結晶に関して実証された規則的な“折りたたみ鎖”模型を微結晶 (crystalite) に適用して融解過程を論議することが必要となる。このような観点から筆者ら²⁷⁾ は Flory 理論を再検討し、規則的折りたたみ鎖を微結晶模型として用いる場合、結晶性高分子の希釈剤による融点降下に関し次式を導いた。

2 ω は interchange エネルギー, $\omega = -\epsilon_{12}^ + (1/2)(\epsilon_{11}^* + \epsilon_{22}^*)$, z は配位数。

$$\frac{1}{T_m(l)} - \frac{1}{T_m^0(l=\infty)} = \left(\frac{R}{\Delta H_u} \right) \left[\left(\frac{V_u}{V_1} \right) \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{x} - \frac{1}{\zeta} \ln \varphi_2 - \frac{1}{\zeta} \ln \frac{x - \zeta + 1}{x} - \left(\frac{V_u}{V_1} \right) \chi_1 \varphi_1^2 \right] + \frac{2\sigma_s}{T_m(l) \Delta h_f \cdot l} \quad (24)$$

$T_m^0(l=\infty)$ 層厚無限大の純高分子の融点 (°K), $T_m(l)$ は層厚 l (cm) の高分子の希釈剤中の融点, x は高分子鎖中のくり返し単位の数, ζ はくり返し単位数で表わした層厚, Δh_f は単位体積あたりの融解熱 (erg/cm³), σ_s は単位面積あたりの表面自由エネルギー (erg/cm²), ΔH_u はくり返し単位モルあたりの融解熱, また V_u , V_1 はくり返し単位および溶媒のモル容であり, φ_2 は高分子の体積分率である。この式は x が非常に大きくかつ ζ がかなり大であれば

$$\frac{1}{T_m(l)} - \frac{1}{T_m^0(l)} = \left(\frac{R}{\Delta H_u} \right) \left(\frac{V_u}{V_1} \right) (\varphi_1 - \chi_1 \varphi_1^2) \quad (25)$$

となる。この式は Flory 式と形式的には同じであるが、 $T_m^0(l)$ は層厚 l の純高分子の融点を示す。(25) 式は第2図の直線 AB 部分に適用でき、これから熱力学相相互作用パラメーター χ_1 が評価される。

すなわち, χ_1 は

$$\chi_1 = \frac{1}{2} - \phi_1 + \kappa_1 = \frac{1}{2} - \phi_1 + \frac{\phi_1 \theta}{T_m(l)} \quad (26)$$

のごとく表わされるから、これを (25) 式に代入し整理すると

$$\left[\frac{1}{T_m(l)} - \frac{1}{T_m^0(l)} \right] / \varphi_1 = \left(\frac{R}{\Delta H_u} \right) \left(\frac{V_u}{V_1} \right) \cdot \left[1 - \left\{ \left(\frac{1}{2} - \varphi_1 \right) T_m(l) + \varphi_1 \theta \right\} \frac{\varphi_1}{T_m(l)} \right] \quad (27)$$

あるいは,

$$\frac{1}{\varphi_1} - \frac{\left[\frac{1}{T_m(l)} - \frac{1}{T_m^0(l)} \right]}{\left(\frac{R}{\Delta H_u} \right) \left(\frac{V_u}{V_1} \right)} = \frac{1}{2} - \phi_1 + \frac{\phi_1 \theta}{T_m(l)} \quad (28)$$

が得られる²⁸⁾。(27) 式の左辺を $\varphi_1/T_m(l)$ に対してプロットすると、得られる曲線の截片から ΔH_u が求められる。第10図²⁸⁾に線状ポリエチレン-*n*-アルカン系の結果を示したが、希釈剤が *n*-C₆H₁₄, *n*-C₇H₁₆, *n*-C₈H₁₈, *n*-C₁₀H₂₂, *n*-C₁₂H₂₆ の場合の ΔH_u (cal/mol) はそれぞれ 1085, 1050, 1000, 1015, 980 のように *n*-アルカンの炭素数に無関係にはば一定の値が得られた。次にはこの $\Delta H_u (=1000 \text{ cal/mol})$ としたを使って、(28) 式の左辺に対し $1/T_m(l)$ をプロットしたところ、*n*-C₁₂H₂₆ では多少ばらつくがその他では直線が得られ、この直線の截片および傾斜から、 ϕ_1 , κ_1 および χ_1 が計算される。第11図²⁸⁾にはこのようにして求めた熱力学パラメ

第 10 図 線状ポリエチレン-*n*-アルカン系の融解温度の (27) 式によるプロット(中島, 浜田²⁸⁾)

第 11 図 線状ポリエチレン-*n*-アルカン系の熱力学パラメータと *n*-アルカンの炭素数の関係, 実線は計算曲線; 破線は実測曲線(中島, 浜田²⁸⁾)

ーターを希釈剤の炭素数に対してプロットした。これらの系では高分子ならびに希釈剤分子は構成成分が同一であるから, かりに (23) 式の A を 0 とおいてみると

$$\frac{\theta_L}{v_1} = \frac{R}{2B} \quad (29)$$

を得る。第 5 表よりポリエチレン-*n*-ヘキサン系の θ_L は 406.5°K であるから, $B = 8.6 \times 10^{-8} (\text{cal/deg})$ を得る。この B の値を用い, (21), (22) 式から計算した κ_1 , χ_1 ならびに ϕ_1 の計算値も第 11 図に併記した。計算曲線と実測結果の対応は定性的には満足である。両者の絶対値の相違の原因としては計算曲線で $A=0$ と仮定したこと, パラメータの濃度依存性を無視したことなどがあげられる。

5. 希薄溶液からの単結晶生成における溶媒効果

前節までにおいてオレフィンポリマーの液体での性質, 溶解, 融解を論じてきたわけであるが, 融解の逆過程としての結晶化, とりわけ希薄溶液から単結晶の生成を溶液中での分子鎖の形態と関連して論議することは重要である。溶液中での分子鎖の形態は分子構造の立体規

則性, 側基の構造, 鎖ボンドの内部回転性, 溶媒の性質などによって影響を受けるわけであり, ここではまず構造が最も簡単な線状ポリエチレンの単結晶生成時における溶媒効果を取り上げる。

Fischer ら²⁹⁾は数種の溶媒から結晶化させたポリエチレンの単結晶の層厚と結晶化温度の関係は溶媒の種類に無関係に同一であることを報告し, また Wunderlich³⁰⁾はいくつかの溶媒を用いてつくったポリエチレン単結晶の表面自由エネルギーを評価し, それらがほとんど同じ数値であることを報告している。すなわち, これら二つの報告では溶媒効果の顕著な相違は識別されていないが, これは使用された溶媒の数も少なく, またそれら溶媒の性質が顕著に相違しなかったことによるものである。筆者らは前述したように多数の溶媒系でポリエチレンと溶媒の相互作用を評価しており, それらから性質, 分子容の異なる溶媒を選び, 単結晶生成における溶媒効果を検討した³¹⁾。

Hoffman ら³²⁾によると単結晶の平均層厚 l と結晶化温度 T_c の間には

$$\frac{l}{T_c} = \frac{k}{d_0 \sigma_s} + \frac{2 \sigma_s (T_m(l=\infty))^2}{\Delta h_f (T_m(l=\infty) - T_c) T_c^2} \quad (30)$$

$T_m(l=\infty)$ は層厚無限大の単結晶の溶媒中での融点, σ_s は折りたたみを含む面の表面自由エネルギー (erg/cm²), Δh_f は融解熱 (erg/cm³), d_0 は高分子鎖の有効幅 (cm) である。第 12 図は l を結晶化温度に対しプロットしたものであり, 明らかに溶媒により曲線の位置は異なっている。次には $T_m(l=\infty)$ であるが, 試料として Wunderlich 博士から寄贈を受けた高圧で調製された“伸長鎖”単結晶を用いて測定した。第 13 図には (30) 式に従い l/T_c を $1/(T_m(l=\infty) - T_c) T_c^2$ に対しプロットした。得られる直線の傾斜から $\Delta h_f = 2.9 \times 10^9$ (erg/cm³)²⁸⁾, $d_0 = 4.2 \text{ \AA}$ として第 7 表の σ_s を得た。

Flory³³⁾は界面層を周囲の溶液から形成する際の浸透

第 12 図 希薄溶液から結晶化させた線状ポリエチレン単結晶の層厚 l と結晶化温度 T_c の関係(中島ら³¹⁾)

第7表 種々の溶媒から調製した単結晶の (30) 式による σ_e

溶 媒	l (Å)	T_c (°C)	$T_m(l=\infty)$ (°C)	χ_1 (at T_c)	V_1 (at T_c) (cm ³ /mol)	σ_e (erg/cm ²)	y
<i>n</i> -Octane	138	94.0	119.2	0.36	175.5	93	19
<i>n</i> -Hexadecane	161	102.0	123.3	0.15	315.3	60	2
Decaline	136	79.2	108.7	0.10	169.8	121	26
Tetralin	137	84.8	112.6	0.39	142.6	97	20
Toluene	123	81.5	109.9	0.48	112.9	93	15
Xylene	140	86.0	111.1	0.42	131.3	82	12
Diphenyl ether	164	106.8	122.0	0.66	169.2	60	3

第13図 線状ポリエチレン単結晶に関する (30) 式によるプロット (中島ら³¹⁾), 符号は第12図と同じ

匠仕事 ΔF_{0s} に対する式を導いているが, ΔF_{0s} は σ_e と次式で関連づけられるであろう。

$$\frac{\Delta F_{0s}}{N_A d_0^2 s} = \sigma_e - \sigma_e^0 \quad (31)$$

ここで N_A はアボガドロ数, s は単結晶中のシークエンスの数, σ_e^0 は完全に規則正しい折りたたみ配置の単結晶の表面自由エネルギーである。したがって Flory の導いた式から

$$\sigma_e - \sigma_e^0 = (kTy/d_0^2)(V_u/V_1)(1-\chi_1) \quad (32)$$

が得られる。ここで y は結晶シークエンスを結ぶ非晶ループに含まれるくり返し単位の数 (ただし完全規則性折りたたみ配置では $y=0$ とする) を表わし, V_u, V_1 はそれぞれくり返し単位, 溶媒の分子容である。 $\sigma_e^0 = 57 \text{ erg/cm}^2$ として³⁴⁾ (32) 式より求めた y の値を第7表に併記した。

以上の結果を総合すると, 折りたたみ面における規則性が溶媒の種類によって異なり, これを非晶ループの長さで表現するとループの長さが溶媒の熱力学的相互作用と溶媒の分子容によつて影響されるということになる。このようなループが核生成過程に存在するものと考えれば結晶化速度もまた溶媒の熱力学的相互作用, 分子容により影響されると考えられる。第7表の結果によれば χ_1 ならびに V_1 が大きいほど σ_e が小さく, 折りたたみ面はより規則的であるということになる。第14図はこ

第14図 希薄溶液から結晶化させた線状ポリエチレン単結晶の表面自由エネルギー σ_e と溶媒の分子容, 熱力学パラメータとの関係 (中島ら³¹⁾)

の考えに従い, σ_e を $(1-\chi_1)/V_1$ に対しプロットしたものである。

σ_e はまた単結晶の溶媒中での溶解温度 $T_m(l)$ を測定することにより次式から求めることもできる^{30), 32), 35)}。

$$T_m(l) = T_m(l=\infty) \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta h_f \cdot l} \right) \quad (33)$$

(30) 式が動力的考察に基づくものであるに対し, (33) 式は純熱力学的に導かれるものである。筆者ら³¹⁾は (33) 式による σ_e の評価も行なったが結果は (30) 式によるそれとほぼ並行的であった。(33) 式を用いる場合, 危惧されることは $T_m(l)$ の測定にあたって, 単結晶の表面状態が単結晶生成時のそれを正しく反映するかどうかにある。

6. 非摂動鎖の広がり

立体規則性ポリマーが結晶化する場合, 系の全自由エネルギーを極小にするような鎖コンホメーションを取るわけで, 結晶中での鎖のコンホメーションは1本の単離されたポリマー鎖の分子内コンホメーションポテンシャルエネルギーを極小にする条件で与えられる。一方, 溶液中での分子鎖の平均のコンホメーションの基準は非摂動鎖の広がり, たとえば, 鎖端間距離の2乗平均 $\langle R_0^2 \rangle$ によって与えられ, これはボンド長, ボンド角, 内部回転角, 内部回転のエネルギーバリアなど分子パラメータの関数として表示される。前述した希薄溶液からの単結晶の生成では溶液中と結晶中での分子形態が問題になる

わけで、溶液中での形態がエントロピー的により低い準位にあるほど単結晶の生成が容易であるといえよう。稲垣³⁶⁾は $\langle R_0^2 \rangle / nl^2$ (ただし、 n は主鎖の炭素数、 l はボンド長) が

ポリエチレン>synd ポリプロピレン>isot ポリプロピレン

の順に小であり³⁷⁾、これから synd ポリプロピレンが isot ポリプロピレンより単結晶の生成が容易であろうと推定し、実際にこれを確かめている。次には isot ポリプロピレンと isot ポリブテン-1 を比較すると、この両者の結晶構造はいずれも (3/1) ラセンであるがその $\langle R_0^2 \rangle / nl^2$ は後者がはるかに大きく、単結晶生成の容易さも後者がはるかに大である。また isot-ポリ-4-メチルペンテン-1 はかさ高い側基を有しているが希薄溶液から正方形のりっぱな単結晶が容易に得られ³⁸⁾、その結晶構造は (7/2) ラセンであることが知られている。このものに関する $\langle R_0^2 \rangle$ の検討はまだ行なわれていないが、かなり大きい $\langle R_0^2 \rangle / nl^2$ の値が期待されるのである。このように $\langle R_0^2 \rangle$ は分子鎖のコンホメーションの最も基本的な知見を与えるものであり、この量を基礎にして分子鎖の熱弾性、溶媒中での溶解状態、さらに結晶化など広範な現象が論議できるわけである。

$\langle R_0^2 \rangle$ の理論的取扱の最も基本となるものは n -パラフィン、線状ポリエチレンに関するものである。最近 Scheraga ら³⁹⁾ はエタン、プロパン、 n -ブタン、 n -ペンタン、 n -ヘキサン、 n -ヘプタンなどの n -パラフィンについて分子内コンホメーションエネルギーを計算し、ポリエチレンに対し 55°, 85°, 180° (トランス), 275°, 305° なる五つの位置にエネルギー極小があり、トランスの極小はその他の極小より約 1 kcal 低い位置にあることを示唆している。一方 Nagai⁴⁰⁾、Hoeve⁴¹⁾、Flory⁴²⁾ の取扱では 180° (トランス, T), 60° (ゴーシュ, G), 240° (ゴーシュ, G') の三つの位置に極小を仮定し、Tコンホメーションを基準にとってその統計的重みを1とし、TG, TG', GG, G'G' に統計的重み σ 、また GG', G'G に $\sigma=0$ などを与えてマトリックス法により分子鎖の状態和を求め、これから $\langle R_0^2 \rangle$ を評価している。各種オレフィンポリマーに関する $\langle R_0^2 \rangle$ の理論ならびに実験的検討は、そのほとんどがなお将来

の問題であるがポリエチレンに対する実測値を示すと第8表のごとくである。

第8表で θ は θ 温度での測定を示し、 M は高分子の分子量、 $\langle R_0^2 \rangle_f$ は各ボンドに自由回転を仮定した場合の広がりを示す。第8表の実験結果は、Nagai⁴⁰⁾ の理論値 $\langle R_0^2 \rangle / nl^2 = 8.0$, 140°C, Hoeve⁴¹⁾ の理論値 $\langle R_0^2 \rangle / nl^2 = 6.75$, 160°C と比較して不合理ではない。 $\langle R_0^2 \rangle$ の問題に関しては別に詳述した⁴⁶⁾ので参照されたい。

7. 分子量分布

線状ポリエチレン、立体規則性オレフィンポリマーを中心とする結晶性ポリマーでは分子量分布の問題は材料の物性と関連してきわめて重要である。一般にこのような物質では分子量分布の幅はきわめて広く、たとえば重量分布関数 w_p は対数正規型であることが知られている^{47), 48)}。

$$w_p = \frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} \frac{1}{P} \exp \left\{ -\frac{1}{\beta^2} \left(\ln \frac{P}{N_0} \right)^2 \right\} \quad (34)$$

P は重合度、 N_0 は $\int_0^P w_p dP$ が 0.5 になる P の値、 β は重合度分布に関するパラメーターで重量平均重合度 P_w と数平均重合度 P_n との間に $P_w/P_n = \exp(\beta^2/2)$ の関係がある。低圧法ポリエチレンや isot ポリプロピレンでは P_w/P_n はきわめて大きく 10~30 の数値になる例が報告されている。

(34) 式から出発し、鎖の無秩序分裂を仮定すると、分裂後の重量分布関数 w_p' は分裂の確率を α として次式で表示できる⁴⁹⁾。

$$\begin{aligned} w_p' = & e^{-\alpha P} \left[\frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} \frac{1}{P} \exp \left\{ -\frac{1}{\beta^2} \left(\ln \frac{P}{N_0} \right)^2 \right\} \right. \\ & + \frac{\alpha^2 P}{2} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{1}{\beta} \ln \frac{P}{N_0}} e^{-x^2} dx \right) \\ & + \frac{(2-\alpha P)\alpha P}{2 N_0} \exp \left(\frac{\beta^2}{4} \right) \\ & \left. \left\{ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{1}{\beta} \ln \frac{P}{N_0 \exp(-\beta^2/2)}} e^{-x^2} dx \right\} \right] \quad (35) \end{aligned}$$

筆者らは isot ポリプロピレン⁵⁰⁾ については、220~320°C で、isot ポリスチレン⁵¹⁾ については 290~330°C

第8表 線状ポリエチレンの鎖の非摂動広がりとその温度依存性

(°C)	測定方法	$\frac{\langle R_0^2 \rangle}{M} \times 10^{16}$	$\left[\frac{\langle R_0^2 \rangle}{\langle R_0^2 \rangle_f} \right]^{1/2}$	$\frac{\langle R_0^2 \rangle}{nl^2}$	$\frac{d \ln \langle R_0^2 \rangle}{dT} \times 10^3$	文献
127.5 (θ)	ジフェニル, $[\eta]_\theta$	1.20	1.88	7.10	-1.21	43)
142.2 (θ)	ジフェニルメタン, $[\eta]_\theta$	1.18	1.87	6.99		43)
163.9 (θ)	ジフェニルエーテル, $[\eta]_\theta$	1.15	1.84	6.80		43)
140	無熱溶液, $[\eta]$	1.14	1.83	6.9	-1.2±0.2	44)
120—190	熱弾性	—	—	—	-1.16±0.1	45)

A: カラム, B: ガラスフィルター, C: シリコンラバー
D: 溶媒予熱器, E: ボイラー, F: サーモスタット

第 15 図 分別用大型カラム (中島ら⁵²⁾)

の温度域で熱による分裂を行ない、分子量分布の変化を(35)式により検討したところ計算と実測の結果の一致は良好であり、これからこれらの分裂が無秩序型分裂であることを明らかにした。分裂の進行とともに分布はSchulz型に近づき、 P_w/P_n は減少して2に近づくわけである。加熱による分子量分布の変化は融体からの成形など実際問題とも関連して重要である。

最後に結晶性ポリマーの分子量による分別について付言すると、分別にはカラム法が最適であり、かつ、カラム法で最も重要な操作は担体へのポリマーの付着の仕方である。たとえば20gのポリエチレンを1500ccのキシレンに溶解し、これを400gのセライト#545/2000ccキシレン/500ccブチルセロソルブ中に加え、140°Cから24時間かけて室温に徐冷し担体上に付着させる。筆者ら⁵²⁾は第15図に示した大型カラムを設計し、上の条件で付着したポリエチレンで分別を行ない、良好な結果を得た。

文 献

- 1) L. E. Nielsen: "Mechanical Properties of Polymers", Reinhold Pub. Co., New York, 33 (1962)
- 2) 桜田一郎, 中島章夫: 高化, **3**, 91, 95, 103, 109, 116 (1946)
- 3) I. Prigogine: "The Molecular Theory of Solutions", Interscience Pub. Inc., New York (1957)
- 4) I. Prigogine, A. Bellemans, C. Naar-Colin: *J. Chem. Phys.*, **26**, 751 (1957)
- 5) I. Prigogine, N. Trappeniers, V. Mathot: *Discussion Faraday Soc.*, **15**, 93 (1953)
- 6) P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij: *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3507 (1964)
- 7) P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3515 (1964)
- 8) H. Schonhorn: *Makromol. Chem.*, **93**, 262 (1966)
- 9) S. Ono, S. Kondo: *Handbuch der Physik*, **10**, 134 (1960)
- 10) R. B. Richards: *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 10 (1945)
- 11) A. Nakajima, H. Fujiwara, F. Hamada: *J. Polymer Sci.*, **A 2**, 507 (1966)
- 12) 中島章夫, 藤原弘史: 高分子研究発表会, June 29, (1963 神戸)
- 13) T. G. Fox: *Polymer*, **3**, 111 (1962)
- 14) P. J. Flory: "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press (1953)
- 15) W. R. Krigbaum, J. E. Kurz, P. Smith: *J. Phys. Chem.*, **65**, 1984 (1961)
- 16) G. Allen, C. H. Baker: *Polymer*, **6**, 181 (1965)
- 17) P. I. Freeman, J. S. Rowlinson: *Polymer*, **1**, 20 (1960)
- 18) A. Nakajima, F. Hamada: Rept. Progress Polymer Physics Japan, **VIII** (1965)
- 19) M. Enrico, C. Mancini: 高化, **22**, 797 (1965)
- 20) J. B. Kinsinger, L. E. Ballard: *Polymer Letters*, **2**, 879 (1964)
- 21) G. Delmas, D. Patterson, T. Somcynsky: *J. Polymer Sci.*, **51**, 79, (1962)
- 22) G. Delmas, D. Patterson, D. Böhme: *Trans. Faraday Soc.*, 2116 (1962)
- 23) C. D. Myrat, J. S. Rowlinson: *Polymer*, **6**, 645 (1965)
- 24) A. Bellemans, C. Colin-Naar: *J. Polymer Sci.*, **15**, 121 (1955)
- 25) L. Mandelkern: "Crystallization of Polymer" Mc Graw-Hill, (1964)
- 26) P. J. Flory: *J. Chem. Phys.*, **17**, 223 (1949)
- 27) A. Nakajima, F. Hamada: Memoirs Faculty of Engineering, Kyoto University, **27**, 231 (1965)
- 28) A. Nakajima, F. Hamada: *Koll-Z.*, **205**, 55 (1965)
- 29) E. W. Fischer, R. Lorenz: *Koll-Z.*, **189**, 97 (1963)
- 30) B. Wunderlich: *Polymer*, **5**, 611 (1964)
- 31) 中島章夫, 浜田文将, 林 誠一, 角田卓二: 国際高分子化学シンポジウム (1966年10月)
- 32) J. I. Lauritzen, J. D. Hoffman: *J. Res. N. B. S.*, **64**, 73 (1960)
- 33) P. J. Flory: *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2857

(1962)

- 34) J. D. Hoffman: *SPE Transactions*, 4, 315 (1964)
35) J. B. Jackson, P. J. Flory, R. Chiang: *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1906 (1963)
36) H. Inagaki, T. Miyamoto, 私信
37) H. Inagaki, T. Miyamoto, S. Ohta: *J. Phys. Chem.*, 投稿中
38) A. E. Woodward: *Polymer*, 5, 293 (1964)
39) R. A. Scott, H. A. Scheraga: *J. Chem. Phys.*, 44, 3054, (1966)
40) K. Nagai: *J. Chem. Phys.*, 37, 496 (1962)
41) C. A. Hoeve: *J. Chem. Phys.*, 35, 1266 (1961)
42) P. J. Flory, R. L. Jernigan: *J. Chem. Phys.*, 42, 3509 (1965)
) A. Nakajima: Joint US-Japan Seminar in

Polymer Physics, Oct. 20, (1965) Kyoto

- 44) P. J. Flory, A. Ciferri, R. Chiang: *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1023 (1961)
45) A. Ciferri, C. A. J. Hoeve, P. J. Flory: *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1015 (1961)
46) 中島章夫: 高分子の物性II, 45 (1965) 化学同人刊
47) P. W. O. Wijga, J. van Shooten, J. Boerma: *Makromol. Chem.*, 36, 115 (1960)
48) H. Wesslau: *Makromol. Chem.*, 20, 111 (1956)
49) 浜田文将: 高化, 19, 451 (1962)
50) 浜田文将: 高化, 19, 402 (1962)
51) A. Nakajima, F. Hamada, T. Shimizu: *Makromol. Chem.*, 90, 229 (1966)
52) 中島章夫, 浜田文将, 林 誠一, 西城 肇: 高分子研究発表会, (1965 年 7 月 10 日, 神戸)

接 着

—理論と応用—

改訂増補版完成

改訂増補にあたっては、座右の書としても役立つよう規格編に重点をおくとともに、利用者に便利のため総索引をも新たに加え、資料編も新しい製品の紹介をいたしました。

体裁 A5判 890ページ

上製函入美装本

定価 2800 円 発売所 丸善株式会社

▶お問合せは 東京 251-5545 (高分子学会編集部)

〔内 容〕

I 理論篇

総 論 東工大・日大 金丸 競
分子間力と接着 小林理研 押田 勇雄
帯電と接着 富士フイルム 竹中 治夫
ぬれと接着 東京都立大理 佐々木恒孝
単分子膜法による接着試験

お茶の水女大 立花 太郎
界面化学と接着 東大 山口文之助
金属表面と接着 日本電気 服部 浩彦
分子構造と接着 京大化研 辻 和一郎
接着と化学構造 (合成の立場から)

京大工 岡村 誠三
化学結合による接着 東大工 岩倉 義男
接着の動力学 京工大 古川 淳二
接着のレオロジー 東京都立大理 岡 小天
接着の力学 阪工理 小島陽之助
試験法 前 東工大 故 井上 幸彦

II 応用篇

総 論 慶大工 荒井 漢吉
木材の接着 (I) 林業試 堀池 清
〃 (II) 農工大 堀岡 邦典
ガラスの接着 大日本ガラス 関野 政一
金属の接着 日立 福村 勉郎

プラスチックの接着 セメダイン 芝崎 一郎
ゴムと繊維の接着 藤倉ゴム 占部 誠亮
ゴムと金属の接着 明治ゴム 進藤吉三郎
プラスチックと金属の接着 東芝 間中 和夫
ポリエステルによる接着

理研合成樹脂 秋田 務
エポキシ樹脂による接着

小西儀助商店 沖津 俊直
合成樹脂エマルジョンによる接着

高分子化学工業 桑原富士雄
アイソトープの接着への応用

竹原化成 新保 正樹
粘着テープ (I) 積水化学 上野 透

〃 (II) ニチパン 前田邦夫, 遠山三夫
各種工業分野における接着の応用

日大工 長井 潤

III 規格篇

第1章 接着強度の試験法

第2章 接着剤の試験法

第3章 木材の接着に関する規格

第4章 ゴムの接着に関する規格

第5章 粘着テープに関する規格

IV 資料篇

接着関係諸会社製品紹介

索 引